

Rec'd PCT/PTO 25 APR 2005

PCT/JP 03/13577

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

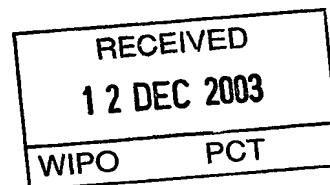
#3
23.10.05

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月24日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-309970
[ST. 10/C]: [JP2002-309970]



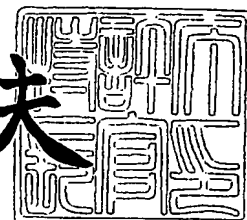
出 願 人
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0843

【提出日】 平成14年10月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 73/06

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 中村 宗敦

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 濱本 史朗

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 高瀬 敏

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合イオン交換膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 0.5重量%以上3重量%以下のポリベンザゾール系ポリマーの等方性溶液を、少なくとも二枚のフィルム状シートの上に挟んだものを凝固浴に導き、凝固浴中でフィルム状シートを剥離し凝固させることで製造した、ポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜。

【請求項 2】 凝固浴がポリベンザゾール系ポリマーの貧溶媒、または貧溶媒と良溶媒の混合物、または貧溶媒に塩類を含有する溶液であることを特徴とする、請求項 1 の範囲のポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜。

【請求項 3】 フィルム状シートがポリベンザゾール系ポリマーの貧溶媒またはその蒸気を透過させるフィルム状シートであって、該フィルム状シートを透過した該貧溶媒またはその蒸気で、該ポリベンザゾール系ポリマーの凝固の少なくとも一部を行うことを特徴とする、請求項 1 乃至 2 の範囲のポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜。

【請求項 4】 0.5重量%以上3重量%以下のポリベンザゾール系ポリマーの等方性溶液を、少なくとも二枚のフィルム状シートの上に挟んだものを凝固浴に導き、凝固浴中でフィルム状シートを剥離し凝固させることを特徴としたポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜の製造方法。

【請求項 5】 ポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜にイオン交換樹脂が含浸されてなる複合層と、該複合層を挟む形で該複合層の両面に形成された支持体膜を含まないイオン交換樹脂からなる表面層を有する複合イオン交換膜であって、該支持体膜が請求項 1 乃至 3 に記載のポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜である事を特徴とする複合イオン交換膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は機械的強度とイオン伝導性に優れる複合イオン交換膜、特に高分子固体電解質膜に関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年、エネルギー効率や環境性に優れた新しい発電技術が注目を集めている。中でも高分子固体電解質膜を使用した固体高分子形燃料電池はエネルギー密度が高く、また、他の方式の燃料電池に比べて運転温度が低いため起動、停止が容易であるなどの特徴を有し、電気自動車や分散発電等の電源装置としての開発が進んできている。また、同じく高分子固体電解質膜を使用し、燃料としてメタノールを直接供給するダイレクトメタノール形燃料電池も携帯機器の電源などの用途に向けた開発が進んでいる。高分子固体電解質膜には通常プロトン伝導性のイオン交換樹脂膜が使用される。高分子固体電解質膜にはプロトン伝導性以外にも、燃料の水素等の透過を防ぐ燃料透過抑止性や機械的強度などの特性が必要である。このような高分子固体電解質膜としては例えば米国デュポン社製ナフィオン（商品名）に代表されるようなスルホン酸基を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜が知られている。

【0003】

固体高分子形燃料電池の高出力化や高効率化のためには高分子固体電解質膜のイオン伝導抵抗を低減させることが有効であり、その方策のひとつとして膜厚の低減が挙げられる。ナフィオンに代表されるような高分子固体電解質膜でも膜厚を低減させる試みが行われている。しかしながら、膜厚を低減させると機械的強度が小さくなり、高分子固体電解質膜と電極をホットプレスで接合させる際に膜が破損しやすくなったり、膜の寸法の変動により、高分子固体電解質膜に接合した電極がはがれて発電特性が低下したりするなどの問題点を有していた。さらに、膜厚を低減させることで燃料透過抑止性が低下し、起電力の低下や燃料の利用効率の低下を招くなどの問題点を有していた。

【0004】

さらに高分子固体電解質膜は上記に示した燃料電池のイオン交換樹脂膜としての用途だけでなく、アルカリ電解や水からの水素製造のような電解用途、リチウム電池やニッケル水素電池などの種々の電池における電解質用途などの電気化学分野での用途、微小アクチュエータや人工筋肉のような機械的機能材料用途、イオ

ンや分子等の認識・応答機能材料用途、分離・精製機能材料用途など幅広い用途にも適用が可能であり、それぞれの用途においても高分子固体電解質膜の高強度化や薄膜化を達成することでこれまでにない優れた機能を提供することができると考えられる。

【0005】

高分子固体電解質膜の機械的強度を向上させ、寸法変化を抑制する方法として、高分子固体電解質膜に種々の補強材を組み合わせた複合高分子固体電解質膜が提案されている。特許文献1には、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜の空隙部にイオン交換樹脂であるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを含浸し、一体化した複合高分子固体電解質膜が記載されている。しかしながら、これらの複合高分子固体電解質膜は補強材がポリテトラフルオロエチレンでできているため、発電時の熱により補強材が軟化し、クリープによる寸法変化を生じやすく、また補強材にパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの溶液を含浸して乾燥する際に、補強材の空隙部分の容積がほとんど変化しないために補強材の空隙の内部で析出したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーが偏在しやすく、空隙が該ポリマーで完全に充填されるためにはイオン交換樹脂溶液の含浸と乾燥のプロセスを複数回繰り返すなどの複雑なプロセスが必要であり、また、空隙が残りやすいために燃料透過抑止性に優れた膜が得られにくいといった問題点を有していた。また、特許文献2にはパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの膜内に補強材としてフィブリル化されたポリテトラフルオロエチレンが分散された複合高分子固体電解質膜が記載されている。しかしながら、このような複合高分子固体電解質膜は、補強材が不連続な構造のため十分な機械的強度が得られず、膜の変形が抑制できないために電極のはがれが生じるなどの問題点を有していた。

【0006】

ポリベンゾオキサゾール (PBO) やポリベンズイミダゾール (PBI) のようなポリベンザゾール系ポリマーは高耐熱性、高強度、高弾性率の点で優れることから、高分子固体電解質膜の補強材料に適していることが期待される。

【0007】

特許公報3には光学異方性のポリベンザゾール系ポリマー溶液を製膜してから吸

湿による等方化の過程を経て凝固しポリベンザゾールフィルムを得る方法が開示されているが、これに記載されているような方法で得られるポリベンザゾールフィルムは透明な緻密性の高いフィルムであり、イオン交換樹脂を含浸してイオン交換膜とする目的には適していなかった。

【0008】

ポリベンザゾール系ポリマー溶液の成形加工においては、アプリケーションを用いた流延法による製膜もよく知られた技術ではある。しかしながら、ポリマー濃度が1重量%以上のポリベンザゾール系ポリマー溶液を用いた場合、ポリベンザゾール系ポリマー溶液は高粘度となり、スキージ方向に筋斑が発生し、平滑なフィルムを得ることができない。実質的に使用できるポリマー濃度は、せいぜい0.5重量%である。このため、経済性に劣るばかりか、得られた膜の強度および弾性率も不十分であるという問題を有する。流延法により得られたポリベンザゾール系ポリマーからなる膜においては、基盤に接している側の表面構造と基盤に接していない側の表面構造は異なり非対称構造を形成する。基盤に接している側の表面では緻密構造を形成するに対し、基盤に接していない側の表面は多孔構造を形成する。このような非対称構造を形成したポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜にイオン交換樹脂を含浸させた場合、緻密構造を形成している箇所においては十分にイオン交換樹脂を含浸することができず、得られたイオン交換膜の発電性能は不十分となってしまう問題がある。

【0009】

【特許文献1】

特開平8-162132号公報

【特許文献2】

特開2001-35508号公報

【特許文献3】

特開2000-273214号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、機械的強度が高く、イオン伝導性に優れた高分子固体電解質膜として

使用するのに適した複合イオン交換膜ならびに、その製造方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を実施した結果、良好なポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜の製造を可能とし、優れた複合イオン交換膜の開発に成功した。すなわち本発明は、(1) 0.5重量%以上3重量%以下のポリベンザゾール系ポリマーの等方性溶液を、少なくとも二枚のフィルム状シートの間に挟んだものを凝固浴に導き、凝固浴中でフィルム状シートを剥離し凝固させることで製造した、ポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜、(2) 凝固浴がポリベンザゾール系ポリマーの貧溶媒、または貧溶媒と良溶媒の混合物、または貧溶媒に塩類を含有する溶液であることを特徴とする、ポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜、(3) フィルム状シートがポリベンザゾール系ポリマーの貧溶媒またはその蒸気を透過させるフィルム状シートであって、該フィルム状シートを透過した該貧溶媒またはその蒸気で該ポリベンザゾール系ポリマーの凝固の少なくとも一部を行うことを特徴とする、ポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜、(4) 0.5重量%以上3重量%以下のポリベンザゾール系ポリマーの等方性溶液を、少なくとも二枚のフィルム状シートの間に挟んだものを凝固浴に導き、凝固浴中でフィルム状シートを剥離し凝固させることを特徴としたポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜の製造方法、(5) ポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜にイオン交換樹脂が含浸されてなる複合層と、該複合層を挟む形で該複合層の両面に形成された支持体膜を含まないイオン交換樹脂からなる表面層を有する複合イオン交換膜であって、ポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜である事を特徴とする複合イオン交換膜である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜および複合イオン交換膜について詳細に説明する。

【0013】

本発明で用いるポリベンザゾール系ポリマー溶液は、均一である支持体膜を得るために等方性条件の組成で製膜することが重要であり、ポリベンザゾール系ポリマー溶液の好ましい濃度範囲は0.5%以上3%以下、より好ましくは0.8%以上2.5%以下である。この範囲よりも濃度が低いとポリマー溶液の粘度が小さくなり、成形加工が困難となり、また経済的にも好ましくない。また、この範囲よりも濃度が高いとポリベンザゾール系ポリマーのポリマー組成や重合度によっては溶液が異方性を示すため好ましくない。光学異方性を示すポリベンザゾール系ポリマー溶液から製膜した支持体膜ではイオン交換樹脂を大量に含浸できるような空隙率の大きな連続した空隙を有する多孔質のポリベンザゾール系ポリマー膜が得られないため好ましくない。

【0014】

ポリベンザゾール系ポリマー溶液の濃度を上記で示したような範囲に調整するには次に示すような方法をとる事ができる。すなわち、重合されたポリベンザゾール系ポリマー溶液から一旦ポリマー固体を分離し、再度溶媒を加えて溶解することで濃度調整を行なう方法、さらには、ポリ燐酸中で縮合重合されたままのポリマー溶液からポリマー固体を分離することなく、そのポリマー溶液に溶媒を加えて希釈し、濃度調整を行なう方法、さらにはポリマーの重合組成を調整することで上記濃度範囲のポリマー溶液を直接得る方法などである。

【0015】

ポリマー溶液の濃度調整に用いるのに好ましい溶媒としては、メタンスルホン酸、ジメチル硫酸、ポリ燐酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などがあげられ、あるいはこれらの溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることもできる。中でも特にメタンスルホン酸、ポリリン酸が好ましい。

【0016】

本発明におけるポリベンザゾール系ポリマーとは、ポリベンゾオキサゾール (PBO) ホモポリマー、ポリベンゾチアゾール (PBT) ホモポリマー及びポリベンズイミダゾール (PBI) ホモポリマー、もしくは、それらPBO、PBT、PBIのランダム、交互あるいはブロック共重合ポリマーをいう。ここでポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール及びそれらのランダム、交互あるいは

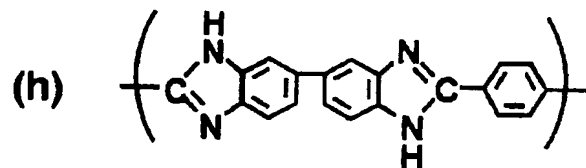
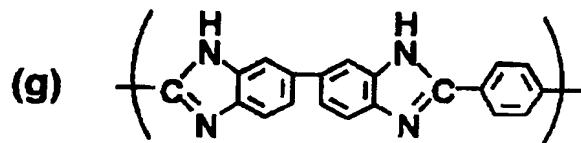
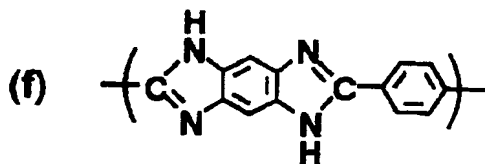
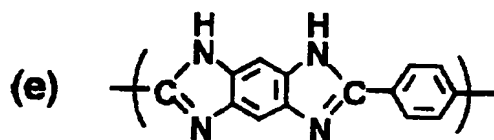
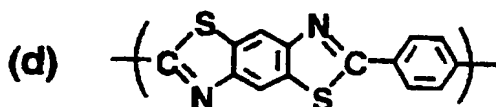
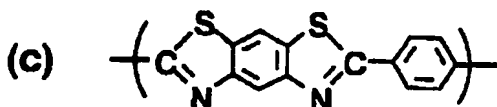
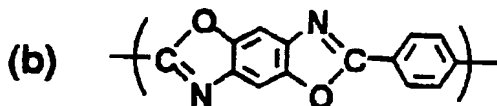
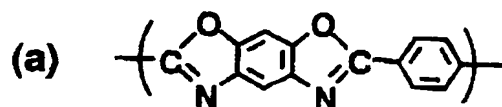
ブロック共重合ポリマーは、例えば米国特許第 4703103 号、米国特許 4533692 号、米国特許第 4533724 号、米国特許第 4533693 号、米国特許第 4539567 号、米国特許第 4578432 号等に記載されたものである。

【0017】

ポリベンザゾール系ポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。モノマー単位は構造式 (a) ~ (n) に記載されているモノマー単位からなり、さらに好ましくは、本質的に構造式 (a) ~ (f) から選択されたモノマー単位からなる。特に好ましくは、本質的に構造式 (a) ~ (b) から選択されたモノマー単位からなる PBO ポリマー、あるいは構造式 (e) ~ (f) から選択されたモノマー単位からなる PBI ポリマーである。

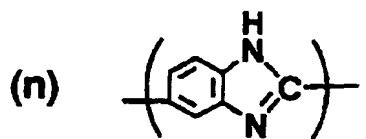
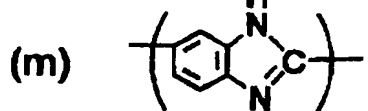
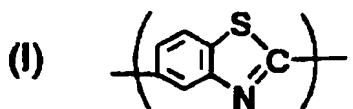
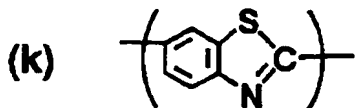
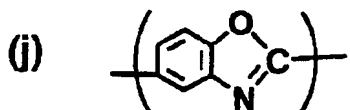
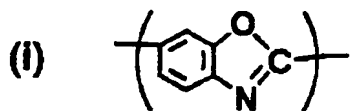
【0018】

【化1】



【0019】

【化2】



【0020】

前記ポリベンザゾール系ポリマーは、ポリ燐酸溶媒中で縮合重合されポリマーが得られる。ポリマーの重合度は極限粘度で表され、15 dL/g 以上 35 dL/g 以下、好ましくは 20 dL/g 以上 26 dL/g 以下である。この範囲以下であれば、得られる支持体膜の強度が低く、またこの範囲以上であれば、等方性の溶液が得られるポリベンザゾール系ポリマー溶液の濃度範囲が限られ、等方性の条件での製膜が困難となる。

【0021】

ポリベンザゾール系ポリマー溶液の製膜方法としては、本発明者らは鋭意検討を実施した結果、等方性であるポリベンザゾール系ポリマー溶液を少なくとも二枚のフィルム状シートの間に挟んだポリマー溶液をロールやスリットまたはプレスを通して薄膜化したものを凝固浴に導き、凝固浴中で支持体を剥離、凝固させることで良好なポリベンザゾール系ポリマーの膜が得られることを見出した。

【0022】

本発明においては、ロールやスリットまたはプレス構成、配置はさまざまな組合わせをとることができる。望ましくは、少なくとも二枚のフィルム状シートの中に挟んだポリベンザゾール系ポリマー溶液を、少なくとも二本のロールの間にはさみ、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、薄膜化したポリマー溶液を送り出す方式である。圧延されたポリマー溶液を挟んだフィルム状シートは、ガイドロールを介して凝固浴に導かれ、凝固浴中でフィルム状シートを剥離することにより、ポリマー溶液は凝固し、膜状となる。ここで、最外層のフィルム状シートとポリマー溶液との間に多孔質状のフィルムや布帛、不織布等を挟んで複合化してもよい。また、フィルム状シートとして布帛、不織布をそのまま用いることもできる。

【0023】

支持体膜の均一な多孔質構造を実現する手段としては、製膜された等方性のポリベンザゾール系ポリマー溶液を、貧溶媒と接触させて凝固する方法を用いる。貧溶媒はポリマー溶液の溶媒と混和できる溶媒であって、液相状態であっても気相状態であっても良い。さらに、気相状態の貧溶媒による凝固と液相状態の貧溶媒による凝固を組み合わせることも好ましく用いることができる。凝固に用いる貧溶媒としては、水、酸水溶液や無機塩水溶液の他、アルコール類、グリコール類、グリセリンなどの有機溶媒等を利用することができるが、使用するポリベンザゾール系ポリマー溶液との組み合わせによっては、支持体膜の表面開孔率や空隙率が小さくなったり、支持体膜の内部に不連続な空洞ができたりするなどの問題が生じるため、凝固に用いる貧溶媒の選択には特に注意が必要である。本発明における等方性のポリベンザゾール系ポリマー溶液の凝固においては、水蒸気、メタンスルホン酸水溶液、リン酸水溶液、グリセリン水溶液の他、塩化マグネシウム水溶液などの無機塩水溶液などの中から貧溶媒と凝固条件を選択することにより支持体膜表面および内部の構造、空隙率を制御するに至った。特に好ましい凝固の手段は水蒸気と接触させて凝固する方法や、凝固の初期において水蒸気に短時間接触させた後に水に接触させて凝固する方法、メタンスルホン酸水溶液に接触させて凝固する方法などである。

【0024】

圧延されたポリマー溶液を挟んだフィルム状シートは、ガイドロールを介して凝固浴に導かれ、凝固浴中でフィルム状シートを剥離することにより、ポリマー溶液は完全に凝固される。発明者らは鋭意検討した結果、凝固の手段は水蒸気と接触させて凝固する方法や、凝固の初期において水蒸気に短時間接触させた後に水に接触させて凝固する方法、メタンスルホン酸水溶液に接触させて凝固する方法が好ましい手段であることを見出した。従って、ポリベンザゾール系ポリマー溶液を挟み込むフィルム状シートは、ポリベンザゾール系ポリマーの貧溶媒またはその蒸気を透過させるフィルム状シートであることが好ましく、凝固浴中でフィルム状シートを剥離することによりポリマー溶液を完全に凝固する前に、フィルム状シートを透過した貧溶媒またはその蒸気で該ポリベンザゾール系ポリマーの凝固の少なくとも一部を行うことにより、支持体膜表面および内部の構造、空隙率を制御することが可能となる。ポリベンザゾール系ポリマーの貧溶媒またはその蒸気を透過させるフィルム状シートとしては、ポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートが好ましく、その他ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の各種材質のシートが使用可能である。

【0025】

上記のようにして凝固されたポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜は、残留する溶媒によるポリマーの分解の促進や、複合電解質膜を使用する際に残留溶媒が流出するなどの問題を避ける目的で、十分に洗浄することが望ましい。洗浄は支持体膜を洗浄液に浸漬することで行なうことができる。特に好ましい洗浄液は水である。水による洗浄は、支持体膜を水中に浸漬したときの洗液のpHが5～8の範囲になるまで行なうことが好ましく、さらに好ましくはpHが6.5～7.5の範囲である。

【0026】

上述のような方法で得られたポリベンザゾール系ポリマーよりなる該支持体膜にイオン交換樹脂を複合化させ、複合イオン交換膜を得る方法について説明する。即ち、該支持体膜を乾燥させずに、イオン交換樹脂溶液に浸漬し、該支持体膜内部の液をイオン交換樹脂溶液に置換してから乾燥させる方法により複合イオン交

換膜を得る方法である。支持体膜内部の液がイオン交換樹脂溶液の溶媒組成と異なる場合には、その溶媒組成にあわせてあらかじめ内部の液を置換しておく方法も採られる。

【0027】

本発明の支持体膜は乾燥により空隙内部の液体の体積が減少するのにしたがって空隙構造が収縮し、支持体膜の見かけの体積が大幅に減少するという特徴を有する。該支持体膜の内部にイオン交換樹脂を含浸することなく金属の枠などに固定して面方向の収縮を制限して乾燥させた場合には、収縮は膜厚方向に起こり、該支持体膜の乾燥後の見かけの膜厚は、乾燥前の膜厚の0.5%から10%の範囲である。

【0028】

該支持体膜のこのような特徴により、該支持体膜の空隙内部の液をイオン交換樹脂溶液に置換してから乾燥させた場合、空隙内部に含浸された該イオン交換樹脂溶液の溶媒が蒸発して、該イオン交換樹脂溶液の体積が減少するにつれて該支持体膜も収縮するので、該支持体膜内部の空隙が析出したイオン交換樹脂によって満たされた緻密な複合膜構造を容易に得ることができる。この複合膜構造により、本発明の複合イオン交換膜は優れた燃料透過抑止性を示す。本発明の支持体膜以外の多孔質支持体膜、例えば、延伸ポリテトラフルオロエチレンポリマー多孔質膜からなる支持体膜では空隙内部に含浸されたイオン交換樹脂溶液の溶媒が蒸発して該イオン交換樹脂溶液の体積が減少しても、それに伴う支持体膜の収縮が少ないため、乾燥後の複合膜内部にはイオン交換樹脂で満たされていない空隙が多数できるばかりでなく、支持体膜の両面に支持体を含まないイオン交換樹脂の表面層が形成されないため好ましくない。

【0029】

該複合イオン交換膜はまた、該支持体膜が大幅に収縮するため、該イオン交換樹脂溶液の濃度や粘度、溶媒の揮発性などの物性と、該支持体膜の膜厚や空隙率等の組み合わせを調整することで、該イオン交換樹脂が該支持体膜の内部空隙を満たした複合層を形成するのと並行して該支持体膜の両面に付着していた過剰なイオン交換樹脂溶液や、該支持体膜の収縮に伴って該支持体膜内部から排出された

イオン交換樹脂溶液が該支持体膜の表面外部で乾燥して該支持体を含まないイオン交換樹脂層を形成することにより、結果として該複合層を挟む形で該複合層の両面に支持体膜を含まないイオン交換樹脂の表面層を形成した構造を容易に実現することができる。

【0030】

本発明の支持体膜以外の膜、例えばポリテトラフルオロエチレンポリマーからなる支持体膜は上記で述べたように、大幅な収縮が起こらないため、イオン交換樹脂溶液を含浸して乾燥する際に支持体膜内部にイオン交換樹脂が析出しても空隙が残ったままの状態となり、また、支持体膜複合層を挟む形のイオン交換樹脂層も形成されない。イオン交換樹脂溶液の含浸、乾燥を複数回繰り返すことで、この状態を解消可能であるが、工程が複雑になるため好ましくない。

【0031】

本発明の複合イオン交換膜に使用されるイオン交換樹脂は特に限定されるものではなく、前述のパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー以外にも、例えばポリスチレンスルホン酸、ポリ（トリフルオロスチレン）スルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリビニルスルホン酸ポリマーの少なくとも一つのアイオノマー、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリフェニルキノキサリン、ポリアリールケトン、ポリエーテルケトン、ポリベンザゾール及びポリアラミドポリマーなどの芳香族ポリマーの少なくとも一つがスルホン化、ホスホン化またはカルボキシル化されたアイオノマー等が適用できる。ここでいうポリスルホンポリマーにはポリエーテルスルホン、ポリアリールスルホン、ポリアリールエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン及びポリフェニレンスルホンポリマーの少なくとも一つが含まれる。また、ここでいうポリエーテルケトンポリマーにはポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン-ケトン、ポリエーテルエーテルケトン-ケトンおよびポリエーテルケトンエーテル-ケトンポリマーの少なくとも一つが含まれる。

【0032】

上記に記述したイオン交換樹脂溶液の溶媒はポリベンザゾール系ポリマー支持体

膜を溶解、分解あるいは極端に膨潤させず、かつイオン交換樹脂を溶解できる溶媒の中から選ぶことができる。ただし、イオン交換樹脂溶液を支持体膜に含浸させた後に溶媒を除去してイオン交換樹脂を析出させる為、溶媒は加熱や減圧などの手段を用いて蒸発させるなどして除去することができるものであることが好ましい。ここで、本発明のポリベンザゾール系ポリマー支持体膜は高い耐熱性を有することから、100℃程度の温度からクリープを生じるポリテトラフルオロエチレン製の支持体膜を用いる複合イオン交換膜の作製では使用できない高沸点の溶媒を含むイオン交換樹脂溶液を使用して複合イオン交換膜を作製できることも、多くの種類のイオン交換樹脂が選択できるという観点から優れた特徴である。

【0033】

上記に記述したイオン交換樹脂溶液の濃度および、イオン交換樹脂の分子量は特に限定されるものではないが、イオン交換樹脂の種類や得ようとする複合イオン交換膜の膜厚などに応じて適宜選択される。

【0034】

上記のようにして得られる複合イオン交換膜に占めるイオン交換樹脂の含有率は50重量%以上であることが好ましい。さらに好ましくは80重量%以上である。この範囲より小さい含有率の場合、膜の導電抵抗が大きくなったり、膜の保水性が低下したりして、十分な発電性能が得られないため好ましくない。

【0035】

また、本発明の複合イオン交換膜は、上記で記述したように複合層を挟む形で複合層の両面に支持体を含まないイオン交換樹脂からなる表面層を有することを特徴とする。複合イオン交換膜が該複合層と該表面層を有することにより、該複合イオン交換膜は高い機械的強度を有し、かつ、表面に電極層を形成させた場合の電極層との密着性に優れるという特長を有する。該表面層の厚みはそれぞれ1 μ m以上50 μ m以下であり、かつ、それぞれが該複合イオン交換膜の全厚みの半分以上を超えない範囲であることが好ましい。該表面層の厚みが上記範囲よりも小さいと電極層との密着性が悪くなり、イオン伝導性が低下するなどするため好ましくない。また該表面層の厚みが上記範囲よりも大きいと、複合層による補強の効果が複合イオン交換膜の最外表面まで及ばず、複合イオン交換膜が吸湿した場合

に表面層のみが大きく膨潤して表面層が複合層から剥離するなどするため好ましくない。該表面層の厚みのさらに好ましい範囲は $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0036】

複合イオン交換膜は機械的強度やイオン伝導性、表面に形成されるイオン交換樹脂層の耐剥離性などの特性をさらに向上させる目的で、複合イオン交換膜を適当な条件で熱処理する方法も好ましく用いることができる。また、表面に形成されるイオン交換樹脂の表面層の厚みを調整するために、該複合イオン交換膜をさらにイオン交換樹脂溶液に浸漬したり、該複合イオン交換膜にイオン交換樹脂溶液を塗布したりしてから乾燥することによりイオン交換樹脂層の付着量を増加させたり、あるいは、イオン交換樹脂溶液に浸漬した後に支持体膜の表面に付着したイオン交換樹脂溶液の一部をスクレーパー、エアナイフ、ローラーなどで掻き落とし、ろ紙やスポンジのような溶液吸収性のある材料で吸収したりすることにより、イオン交換樹脂層の付着量を減少させたりする方法も用いることができる。あるいは、熱プレスをかけることによりイオン交換樹脂層の密着性をさらに向上させるなどの方法を併せて用いることもできる。

【0037】

本発明の複合イオン交換膜は高いイオン伝導性を有しながら、機械的強度に優れる。また、その特性を生かして、複合イオン交換膜特に固体高分子形燃料電池の高分子固体電解質膜として利用することができる。

【0038】

(実施例)

以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(評価法・測定法)

<透過型電子顕微鏡による構造観察>

透過型電子顕微鏡 (TEM) による膜の断面構造の観察は以下の方法で行った。まず、観察用試料切片を次のようにして作成した。すなわち、水洗後の支持体膜試料内部の水をエタノールに置換、さらにエポキシモノマーに十分置換した。試

料はそのままエポキシモノマー中で45℃、6時間保持した後、さらに60℃、20時間熱処理することでエポキシを硬化させた（エポキシ包埋）。このようにしてエポキシ包埋された試料はダイヤモンドナイフを備えたミクロトームを用いて、干渉色が銀から金色を示す程度の厚みの超薄切片に調製し、KOH飽和エタノール溶液で15分処理することでエポキシを除去した（脱エポキシ）。さらにエタノール、続いて水で洗浄し、RuO₄で染色した試料にカーボン蒸着し、J EOL製TEM（JEM-2010）を用いて加速電圧200kVで観察した。

【0039】

<原子間力顕微鏡による構造観察>

原子間力顕微鏡（AFM）による構造観察は以下の方法で行った。すなわち、S e i k o I n s t r u m e n t s 社製のAFM（SPA300 [観察モード：DFMモード、カンチレバー：SI-DF3、スキャナー：FS-100A]）を使用し、水中の試料ステージに保持した未乾燥の支持体膜の表面構造を観察した。

【0040】

<極限粘度>

メタンスルホン酸を溶媒として、0.5g/Lの濃度に調整したポリマー溶液の粘度をウベローデ型粘度計を用いて25℃恒温槽中で測定し、算出した。

【0041】

<支持体膜厚み>

未乾燥の支持体膜の厚みは次に示す方法により測定した。測定荷重を変更可能なマイクロメータを用い、各荷重における水中での支持体膜の厚みを測定した。測定した厚みを荷重に対してプロットし、直線部分を荷重0に外挿したときの切片の値を厚みとし、一つの試料について5ヶ所で測定した厚みの平均値を支持体膜の厚みとした。

【0042】

<複合イオン交換膜の厚さおよび、それを構成する層の厚さ>

該複合イオン交換膜を構成する複合層および該複合層を挟む形で複合層の両面に形成された支持体膜を含まないイオン交換樹脂からなる表面層の厚さは、幅30

0 μm ×長さ 5 mm に切り出した複合膜片を、ルベアック 812 (ナカライテスク製) / ルベアック NMA (ナカライテスク製) / DMP 30 (TAAB 製) = 100 / 89 / 4 の組成とした樹脂で包埋し、60℃で12時間硬化させて試料ブロックを作製した。ウルトラミクロトーム (LKB 製 2088 ULTRATOME 5) を用いて平滑な断面が露出するようブロックの先端をダイヤモンドナイフ (住友電工製 SK2045) で切削した。このようにして露出させた複合膜の断面を光学顕微鏡で写真撮影し、既知の長さのスケールを同倍率で撮影したものと比較することで測定した。支持体の空隙率が大きい場合等で、少なくとも一方の面の表面層とその内側の複合層とが明確な界面を形成せずに界面付近の構造が連続的に変化している場合があるが、その場合は光学顕微鏡で連続的な構造の変化が確認できる部分のうち、複合イオン交換膜の外表面に最も近い部分を複合層の最外表面として、そこから複合イオン交換膜の外表面までの距離を該表面層の厚みとした。

【0043】

<複合イオン交換膜のイオン交換樹脂 (ICP) 含有率>

複合イオン交換膜のイオン交換樹脂含有率は以下の方法により測定した。110℃で6時間真空乾燥させた複合イオン交換膜の目付け D_c [g/m^2] を測定し、複合イオン交換膜の作製に用いたのと同じ製造条件の支持体膜をイオン交換樹脂を複合化させずに乾燥させて測定した乾燥支持体膜の目付け D_s [g/m^2] とから、以下の計算によりイオン交換樹脂含有率を求めた。

$$\text{イオン交換樹脂含有率 [重量\%]} = (D_c - D_s) / D_c \times 100$$

また、複合イオン交換膜のイオン交換樹脂含有率は以下の方法によって測定することもできる。すなわち、複合イオン交換膜を複合イオン交換膜中の支持体膜成分あるいは、イオン交換樹脂成分のいずれかのみを溶解可能な溶剤に浸漬して一方の成分を抽出、除去した後、元の複合イオン交換膜との重量変化を測定することでイオン交換樹脂の含有率を求めることができる。

【0044】

<強度・引張弾性率>

イオン交換膜の強度特性は、気温 25℃、相対湿度 50% の雰囲気、オリエン

テック社製テンシロンを用いて測定した。試料は幅 10 mm の短冊状とし、支間長 40 mm、引っ張り速度 20 mm/sec で測定した応力歪み曲線から算出した。

【0045】

<イオン導電率>

イオン導電率 σ は次のようにして測定した。自作測定用プローブ（テトラフルオロエチレン製）上で幅 10 mm の短冊状膜試料の表面に白金線（直径：0.2 mm）を押しあて、80℃、相対湿度 95% の恒温恒湿槽中に試料を保持し、白金線間の 10 kHz における交流インピーダンスを SOLARTRON 社 1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSER により測定した。極間距離を 10 mm から 40 mm まで 10 mm 間隔で変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした直線の勾配 D_r [Ω/cm] から下記の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルして算出した。

$$\sigma [\text{S}/\text{cm}] = 1 / (\text{膜幅} \times \text{膜厚} [\text{cm}] \times D_r)$$

【0046】

<ガス透過率>

イオン交換膜のガス透過率は以下の方法で測定した。イオン交換膜をメッシュ状のステンレス製サポート上に置き、ホルダーに固定した後、イオン交換膜の一方の面に室温にて水蒸気で飽和したヘリウムガスをゲージ圧が 0.09 MPa となるようにして流通させ、イオン交換膜の他方の面に透過してくるヘリウムガスの量を石鹼膜流量計を用いて測定し算出した。

【0047】

<発電特性>

デュポン社製 20% ナフィオン（商品名）溶液（品番：SE-20192）に、白金担持カーボン（カーボン：Cabot 社製 Valcan XC-72、白金担持量：40 重量%）を、白金とナフィオンの重量比が 2.7 : 1 になるように加え、攪拌して触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、東レ製カーボンペーパー TGPH-060 に白金の付着量が $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布、乾燥して、電極触媒層付きガス拡散層を作成した。2 枚の電極触媒層付きガス拡

散層の間に、膜試料を、電極触媒層が膜試料に接するように挟み、ホットプレス法により 120℃、2 MPa にて 3 分間加圧、加熱することにより、膜-電極接合体とした。この接合体を Electrochem 社製評価用燃料電池セル FC 25-02 SP に組み込んでセル温度 80℃、ガス加湿温度 80℃、燃料ガスとして水素 300 mL/min、酸化ガスとして空気 1000 mL/min のガス流量において発電特性評価を行った。

【0048】

(実施例 1)

ポリ燐酸中に $IV = 24 \text{ dL/g}$ のポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾールポリマーを 14 重量% 含んだドーブにメタンスルホン酸を加えて希釈し、ポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾール濃度 2.5 重量% の等方性溶液を調製した。この溶液を、公称目開き $20 \mu\text{m}$ フィルターを通してから、二本の対向ロールの間にある二枚のポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートの上に挟み、二本のロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、ドーブを圧延しながらポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートごと送り出し、25℃、相対湿度 80% の恒温恒湿槽雰囲気において 30 分間凝固させた後に凝固浴に導いた。凝固液は 60℃ の水をもちいた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、ドーブ厚みで $200 \mu\text{m}$ になるようにした。凝固浴中でポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートを剥離し、ドーブを凝固液に接触させてさらに凝固させた。図 2 に、製造法の模式図を示した。その後、生成した膜を洗液が $\text{pH } 7 \pm 0.5$ を示すまで水洗を行ってポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体多孔膜を作成した。作成したポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜は両面に開口部を持つ連続した空孔を有する多孔質の膜であることを原子間力顕微鏡による表面形態観察および、透過型電子顕微鏡による断面形態観察により確認した。

【0049】

(比較例 1)

ポリ燐酸中に $IV = 24 \text{ dL/g}$ のポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾールポリマーを 14 重量% 含んだドーブにメタンスルホン酸を加えて希釈し、

ポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾール濃度 2.5 重量%の等方性溶液を調製した。この溶液を、70℃に加熱したガラス板上にクリアランス 300 μ m のアプリケータを用いて製膜速度 5 mm/秒で製膜した。この条件においては、ポリベンザゾール系ポリマー溶液は高粘度となってしまう、スキージ方向に筋斑が発生し、平滑なフィルムを得ることができなかった。このようにしてガラス板上に製膜したドープ膜をそのまま 25℃、相対湿度 80% の恒温恒湿槽中に置いて 1 時間凝固し、生成した膜を洗液が pH 7 \pm 0.5 を示すまで水洗を行ってポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜を作成した。作成した支持体膜は、基盤に接している側の表面は緻密構造を形成しているのに対して、基盤に接していない側の表面は多孔構造を形成していることを原子間力顕微鏡による表面形態観察および、透過型電子顕微鏡による断面形態観察により確認し、両面に開口部を持たない膜であることを確認した。

【0050】

(比較例 2)

ポリ燐酸中に $IV = 24 \text{ dL/g}$ のポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾールポリマーを 14 重量% 含んだドープにメタンスルホン酸を加えて希釈し、ポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾール濃度 2.5 重量% の等方性溶液を調製した。この溶液を、公称目開き 20 μ m フィルターを通してから、二本の対向ロールの間にある二枚のポリエチレンテレフタレートからなるフィルム状シートの上に挟み、二本のロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、ドープを圧延しながらポリエチレンテレフタレートからなるフィルム状シートごと送り出し凝固浴に導いた。凝固液は 60℃ の水をもちいた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、ドープ厚みで 200 μ m になるようにした。凝固浴中でポリエチレンテレフタレートからなるフィルム状シートを剥離し、ドープを凝固液に接触させてさらに凝固させた。その後、生成した膜を洗液が pH 7 \pm 0.5 を示すまで水洗を行ってポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜を作成した。作成したポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜は両面に開口部を持たない膜であることを原子間力顕微鏡による表面形態観察および、透過型電子顕微鏡による断面形態観察により確認した。

【0051】

比較例 1 から、流延法による製造方法ではポリベンザゾール系ポリマー溶液は高粘度となってしまうためにスキージ方向に筋斑が発生し、平滑なフィルムを得ることができない。また、基盤に接している側の表面は緻密構造を形成してしまう。一方、実施例 1 である本発明による製造方法においてはポリベンザゾール系ポリマー溶液が高粘度であっても平滑なフィルムを得ることができ、また両面に開口部を持つ連続した空孔を有する多孔膜を製造することができる。比較例 2 から、フィルム状シートがポリベンザゾール系ポリマーの貧溶媒またはその蒸気を透過させないフィルム状シートを用いて成形加工後に直ぐに水のように凝固力の強い貧溶媒である凝固液の凝固浴に導き、フィルム状シートを剥離し直接凝固液に接触させて凝固させた場合では、膜の表面構造は緻密化してしまい多孔質状の構造形成を実現させることはできない。

【0052】

(実施例 2)

ポリ燐酸中に $IV = 24 \text{ dL/g}$ のポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾールポリマーを 14 重量% 含んだドーブにメタンスルホン酸を加えて希釈し、ポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾール濃度 2.5 重量% の等方性溶液を調製した。この溶液を、公称目開き $20 \mu\text{m}$ フィルターを通してから、二本の対向ロールの間にある二枚のポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートの上に挟み、二本のロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、ドーブを圧延しながらポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートごと送り出し、 25°C 、相対湿度 80% の恒温恒湿槽雰囲気において 30 分間凝固させた後に凝固浴に導いた。凝固液は 60°C の水をもちいた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、ドーブ厚みで $200 \mu\text{m}$ になるようにした。凝固浴中でポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートを剥離し、ドーブを凝固液に接触させてさらに凝固させた。その後、生成した膜を洗液が $\text{pH } 7 \pm 0.5$ を示すまで水洗を行ってポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体多孔膜を作成した。この支持体膜を水中でステンレス製のフレームに固定し、支持体膜の内部の水をイオン交換樹脂溶液であるデュポン社製 20% ナフィオン (

商品名) 溶液 (品番: SE-20192) の溶媒組成とほぼ同じ水: エタノール: 1-プロパノール=26:26:48 (重量比) の混合溶媒で置換した。この支持体膜を 20% ナフィオン (商品名) 溶液に 25℃ で 15 時間浸漬した後溶液から取り出し、膜の内部に含浸および膜表面に付着したナフィオン (商品名) 溶液の溶媒を風乾により揮発させ乾燥させた。乾燥させた膜は 60℃ のオーブン中で 1 時間予備熱処理して残留した溶媒を除いた後、窒素雰囲気下、150℃ で 1 時間熱処理を行なうことにより実施例 2 の複合イオン交換膜を調製した。

【0053】

(比較例 3)

比較例 3 として、市販されているデュポン社製ナフィオン 112 (商品名) 膜を用いた。この膜は実施例 1 で用いた 20% ナフィオン溶液や実施例 2 で用いた 10% ナフィオン水溶液に含まれるナフィオンポリマーと同じパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーからなるプロトン交換膜であり、固体高分子形燃料電池用のプロトン交換膜として広く用いられているものである。

【0054】

(比較例 4)

ポリリン酸中に $IV = 24 \text{ dL/g}$ のポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾールポリマーを 14 重量% 含んだドーブにメタンスルホン酸を加えて希釈し、ポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾール濃度 8 重量% の光学異方性溶液を調製した。この溶液を、公称目開き $20 \mu\text{m}$ フィルターを通してから、二本の対向ロールの間にある二枚のポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートの上に挟み、二本のロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、ドーブを圧延しながらポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートごと送り出し、25℃、相対湿度 80% の恒温恒湿槽雰囲気において 30 分間凝固させた後に凝固浴に導いた。凝固液は 60℃ の水をもちいた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、ドーブ厚みで $200 \mu\text{m}$ になるようにした。凝固浴中でポリプロピレンからなる多孔質状のフィルム状シートを剥離し、ドーブを凝固液に接触させてさらに凝固させた。その後、生成した膜を洗液が $\text{pH } 7 \pm 0.5$ を示すまで水洗を行って支持体膜を作成した。この支持体膜を水中でス

ステンレス製のフレームに固定し、支持体膜の内部の水をイオン交換樹脂溶液であるデュポン社製20%ナフィオン（商品名）溶液（品番：SE-20192）の溶媒組成とほぼ同じ水：エタノール：1-プロパノール＝26：26：48（重量比）の混合溶媒で置換した。この支持体膜を20%ナフィオン（商品名）溶液に25℃で15時間浸漬した後溶液から取り出し、膜の内部に含浸および膜表面に付着したナフィオン（商品名）溶液の溶媒を風乾により揮発させ乾燥させた。乾燥させた膜は60℃のオーブン中で1時間予備熱処理して残留した溶媒を除いた後、窒素雰囲気下、150℃で1時間熱処理を行なうことにより比較例4の複合イオン交換膜を調製した。

【0055】

（比較例5）

ポリ燐酸中に $IV = 24 \text{ dL/g}$ のポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾールポリマーを14重量%含んだドーブにメタンスルホン酸を加えて希釈し、ポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾール濃度2.5重量%の等方性溶液を調製した。この溶液を、70℃に加熱したガラス板上にクリアランス $300 \mu\text{m}$ のアプリケータを用いて製膜速度 5 mm/秒 で製膜した。この条件においては、ポリベンザゾール系ポリマー溶液は高粘度となってしまう、スキージ方向に筋斑が発生し、平滑なフィルムを得ることができなかった。このようにしてガラス板上に製膜したドーブ膜をそのまま25℃、相対湿度80%の恒温恒湿槽中に置いて1時間凝固し、生成した膜を洗液が $\text{pH } 7 \pm 0.5$ を示すまで水洗を行って支持体膜を作成した。この支持体膜を水中でステンレス製のフレームに固定し、支持体膜の内部の水をイオン交換樹脂溶液であるデュポン社製20%ナフィオン（商品名）溶液（品番：SE-20192）の溶媒組成とほぼ同じ水：エタノール：1-プロパノール＝26：26：48（重量比）の混合溶媒で置換した。この支持体膜を20%ナフィオン（商品名）溶液に25℃で15時間浸漬した後溶液から取り出し、膜の内部に含浸および膜表面に付着したナフィオン（商品名）溶液の溶媒を風乾により揮発させ乾燥させた。乾燥させた膜は60℃のオーブン中で1時間予備熱処理して残留した溶媒を除いた後、窒素雰囲気下、150℃で1時間熱処理を行なうことにより比較例5の複合イオン交換膜を調製した。

【 0 0 5 6 】

実施例 2、比較例 3、4、5 の物性値を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

| | 複合イオン交換膜 全膜厚 | 表面層A 厚み | 表面層B 厚み | 複合層 厚み | ICP 含有率 | イオン導電率 | 破断強度 | 引張弾性率 | ガス透過率 | 発電性能 |
|-------|-----------------|---------------|---------------|---------------|------------|--------|------|-------|---|--|
| | μm | μm | μm | μm | 重量% | S/cm | MPa | MPa | $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}$ | $\text{A}/\text{cm}^2(\text{at } 0.2\text{V})$ |
| 実施例 2 | 50 | 17 | 14 | 19 | 95 | 0.19 | 27 | 863 | 1.6×10^{-6} | 0.7 |
| 比較例 3 | 49 | 支持体なし | | | 100 | 0.20 | 22 | 317 | 3.6×10^{-6} | 0.8 |
| 比較例 4 | 48 | 15 | 12 | 21 | 46 | 0.04 | 144 | 2825 | 1.5×10^{-6} | 0.2 |
| 比較例 5 | 53 | 18 | 15 | 20 | 39 | 0.01 | 13 | 824 | 1.2×10^{-6} | 0.1 |

ICP: イオン交換樹脂

【0058】

実施例 2 の複合イオン交換膜は比較例 3 である市販のナフィオン 112 膜と対比して破断強度ならびに引張弾性率の大きなイオン交換膜であることがわかる。また実施例 2 の複合イオン交換膜は内部に支持体を有するにもかかわらず、支持体を含まない比較例 3 に比べてイオン導電率、発電性能ともに大幅な低下を起こすことなく、ガス透過率は半分以下の小さい値に抑えられており、燃料電池の高分子固体電解質膜として優れた特性を備えていることがわかる。比較例 4 の光学異方性溶液より得られたポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜を用いた場合には、イオン導電率、発電性能ともに低下してしまい、燃料電池の高分子固体電解質膜としては優れた特性を備えることはできなかった。比較例 5 の流延法により製造された支持体膜を用いた複合イオン交換膜においては、平滑なフィルムを得ることができないという問題があり、またイオン導電率、発電性能ともに低下してしまい、燃料電池の高分子固体電解質膜としては優れた特性を備えることはできなかった。

【0059】

【発明の効果】

機械的強度が高く、イオン伝導性、発電特性、ガスバリアー性に優れた高分子固体電解質膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】複合イオン交換膜の断面構造の模式図である。

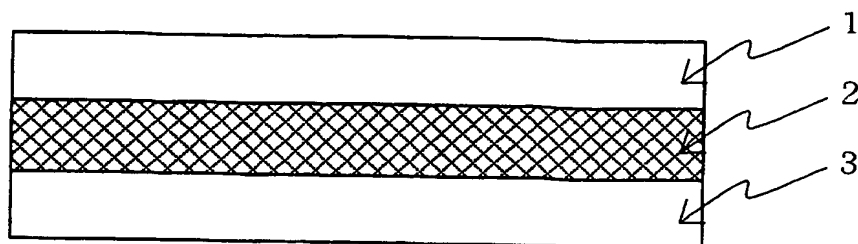
【図 2】本発明における製造方法の模式図である。

【符号の説明】 1 表面層 A、 2 複合層、 3 表面層 B、 4 フィルム状シート、 5 ポリベンザゾール系ポリマー溶液、 6 プレスロール、 7 凝固浴、 8 凝固液、 9 ガイドロール、 10 ポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔膜

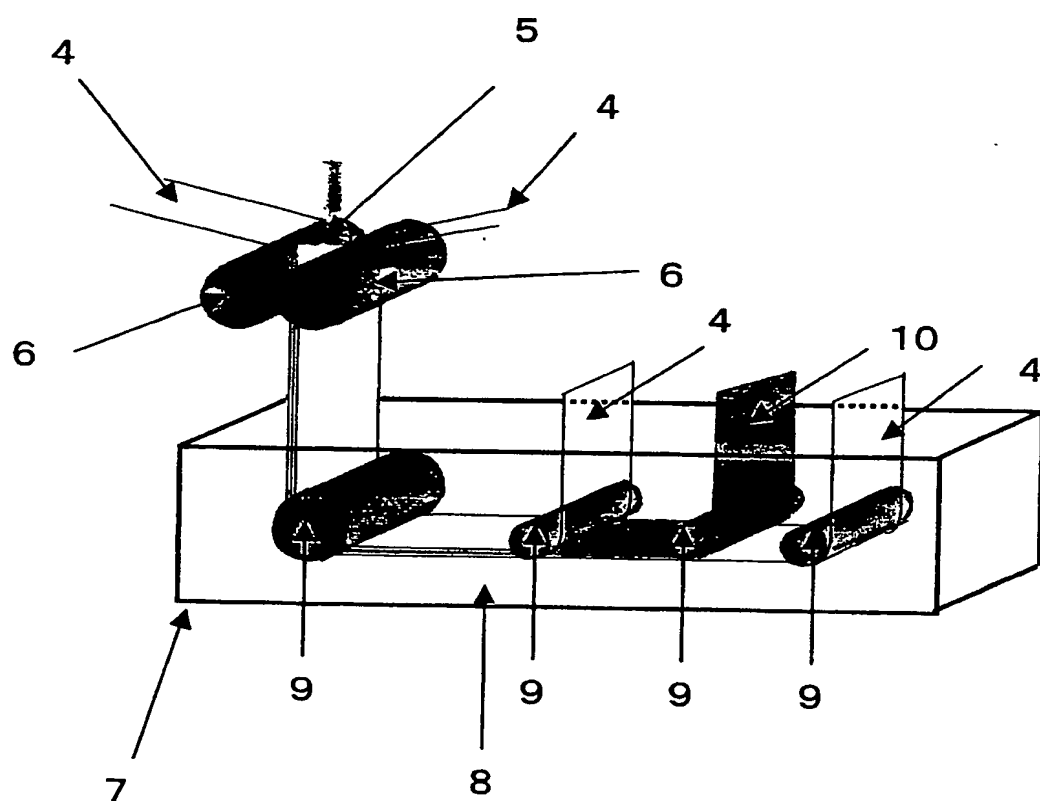
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的強度が高く、イオン伝導性に優れた高分子固体電解質膜として使用するのに適した複合イオン交換膜ならびに、その製造方法を提供するものである。

【解決手段】 0.5重量%以上3重量%以下のポリベンザゾール系ポリマーの等方性溶液を、少なくとも二枚のフィルム状シートの上に挟んだものを凝固浴に導き、凝固浴中でフィルム状シートを剥離し凝固させることで多孔膜を製造。さらに多孔膜にイオン交換樹脂を含浸し、イオン交換樹脂が含浸されてなる複合層と、該複合層を挟む形で該複合層の両面に形成された支持体膜を含まないイオン交換樹脂からなる表面層を形成する。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 2 - 3 0 9 9 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.